ÜBER DIE

CONDENSATION VON OENANTHOL MIT BRENZWEINSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

MATHEMATISCHEN UND NATURWISSENSCHAFTLICHEN FACULTÄT

DER

KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

ZUR ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

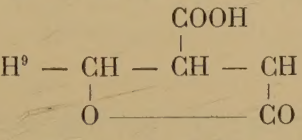
RUDOLF RIECHELMANN
AUS PLAUEN i. V.

STRASSBURG
BUCHDRUCKEREI H. L. KAYSER
1889.

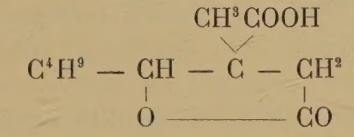
Vorliegende Untersuchung wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Fittig im Laboratorium der Kaiser-Wilhelms-Universität ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für den Rath und Beistand, den er mir während meiner Studienzeit in so reichem Maasse zu Theil werden liess, meinen wärmsten Dank auszuprechen.

Während bei der Einwirkung von Aldehyden auf bernsteinsaures Natrium bei Gegenwart von Essigsäure-Anhydrid immer nur eine einzige Lactonsäure entsteht, wie die zahlreichen im hiesigen chemischen Institute ausgeführten Arbeiten zeigen, so bilden sich, wenn man die Bernsteinsäure durch Brenzweinsäure ersetzt, unter sonst gleichen Bedingungen, wegen der unsymmetrischen Constitution derselben, zwei isomere Lactonsäuren. So hat Feist[1]) aus Valeraldehyd und Brenzweinsäure die beiden Isobutylhomoparaconsäuren vom Smp. 142° resp. 83° erhalten. Für die höher schmelzende α-Säure nimmt er die Constitution



für die niedriger schmelzende β-Säure die Formel



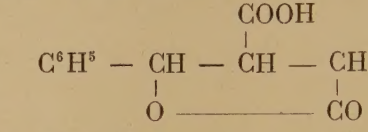
in Anspruch.

Penfield[2]) und Liebmann[3]), welche über die Condensation von Benzaldehyd mit Brenzweinsäure arbeiteten,

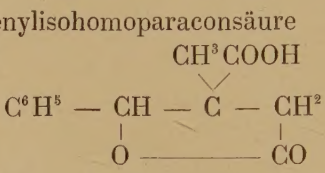
---

[1]) Feist, Dissertation, Strassburg 1886.
[2]) Penfield, Annalen, 216, p. 119.
[3]) Liebmann, Dissertation, Tübingen 1888.

gelangten zu den beiden Phenylhomoparaconsäuren. Ersterer zur Phenylhomoparaconsäure vom Smp. 177°



Letzterer zur Phenylisohomoparaconsäure



vom Smp. 124,5°.

Die Annahme dieser Constitutionsformeln für die beiden Säuren stützt sich in der Hauptsache darauf, dass das aus der höher schmelzenden Säure bei der Destillation entstehende Phenylbutylen mit dem von Aronheim[1]) aus Benzylchlorid und Jodallyl dargestellten identisch ist. Dagegen gelang es nicht, den aus der zweiten Säure (Smp. 124,5°) erhaltenen Kohlenwasserstoff, dem die Formel $C^6H^5 - CH = C < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$ zukommen müsste, mit dem von Perkin[2]) aus Benzaldehyd und Isobuttersäure und von Fittig und Jayne[3]) aus Phenyloxypivalinsäure erhaltenen β-Butenylbenzol $C^6H^5 - CH = C < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$ zu identificiren.

Um nun die Erfahrungen auf dem Gebiete dieser isomeren Säuren zu vermehren und womöglich weiteres Material zur Sicherstellung ihrer Constitution herbeizuschaffen, unternahm ich es auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Fittig, die Einwirkung von Oenanthol auf brenzweinsaures Natrium bei Gegenwart von Essigsäure-Anhydrid zu untersuchen.

Im Folgenden sind die Resultate dieser Arbeit, welche sich im Allgemeinen vollständig an die bisher gemachten Erfahrungen anschliessen, niedergelegt.

---

[1]) Aronheim, Annalen, 177.
[2]) Perkin, Chem. Soc., 35, 138.
[3]) Fittig und Jayne, Annalen, 216, p. 118.

Einwirkung von Oenanthol auf brenzweinsaures Natrium bei Gegenwart von Essigsäure-Anhydrid.

Bei 145° bis zur Gewichtsconstanz getrocknetes und staubfein gepulvertes brenzweinsaures Natrium wurde mit Oenanthol und Essigsäure-Anhydrid im Verhältniss der Moleculargewichte gemischt und in einem mit Steigrohr versehenen Kolben im Paraffinbade auf 120—130° gewöhnlich 20 Stunden lang erhitzt. Nach dieser Zeit ist die Reaction beendet. Die Masse hat sich dunkelbraun gefärbt und ist völlig fest geworden.

Die Verarbeitung des Reactionsproductes geschah schliesslich am praktischsten auf folgende Weise: Das Product wurde, nachdem es sich etwas abgekühlt hatte, mit warmem Wasser versetzt, wobei sich eine braune Oelschicht auf der wässrigen Flüssigkeit abscheidet, während die Salze, sowie die Brenzweinsäure und Essigsäure in Lösung gehen, und unter Zuhülfenahme eines Dampfstromes die flüchtigen Antheile, insbesondere das unveränderte Oenanthol und ein beträchtlicher Theil der Essigsäure, abdestillirt. Hierauf wurde erkalten gelassen und durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether das in Aether sehr leicht lösliche Product der Reaction extrahirt.

Die nach dem Ausschütteln mit Aether concentrirte wässrige Lösung enthält nahezu die ganze nicht in Reaction gegangene Menge der Brenzweinsäure als Natriumsalz neben Essigsäure. Daraus wurden 50—60% der ursprünglich angewandten Menge von Brenzweinsäure wiedergewonnen.

Die ätherischen Auszüge hinterlassen nach dem Abdestilliren des Aethers ein braunes zähes Oel. Dieses wird mit kohlensaurem Natrium möglichst genau neutralisirt und die ziemlich verdünnte, schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit mit etwas Chlorcalciumlösung versetzt. Hierdurch erhält man eine nur mehr schwach gefärbte klare Lösung, während die neutralen Verunreinigungen mit dem kohlensauren Kalk zum grössten Theil ausfallen und durch Abfiltriren entfernt werden

können. Dem Filtrat entzieht man durch Ausschütteln mit Aether die etwa noch gelösten harzigen Producte und säuert dasselbe darauf an.

Es fällt ein schwach gelb gefärbtes Oel aus, welches ein Gemenge der bei der Reaction entstandenen neuen Säuren darstellt und durch Erschöpfen der Lösung mit Aether als ein zäher Syrup, der nur schwer zum Erstarren zu bringen ist, gewonnen wird. Er enthält noch etwas Essigsäure und spurenweise Brenzweinsäure und muss auf dem Wasserbade mit wenig Wasser längere Zeit erwärmt werden, bis der Geruch nach Essigsäure verschwunden ist. Den von Wasser befreiten öligen Rückstand löst man in kaltem Chloroform, worin die neuen Säuren äusserst leicht löslich sind, und trennt diese so von der kleinen Menge Brenzweinsäure, die darin unlöslich ist.

Das von Chloroform befreite Oel, welches nur bei längerem Stehen im Vacuum zum Theil fest wird, wurde in Schwefelkohlenstoff, worin es sich leicht und vollständig löst, aufgenommen und diese Lösung mit Ligroïn, das vorher aus dem Wasserbade abdestillirt war, bis zur beginnenden Trübung versetzt.

Beim Stehen, am besten in der Winterkälte, krystallisirt eine beträchtliche Menge (10 — 15 %) der einen Säure in grossen Blättern aus. Diese wurden durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und wiederholt aus einem Gemisch von absolutem (alkoholfreiem) Aether und Ligroïn umkrystallisirt. Die so erhaltene Säure schmilzt glatt bei 101,5° und erwies sich als eine Lactonsäure von der erwarteten Zusammensetzung $C^{12}H^{20}O^4$. Gemäss der bisher gebräuchlichen Nomenclatur — sie ist die nächst höhere Homologe der Hexylparaconsäure von Schneegans[1]) — ist sie als «α-Hexylhomoparaconsäure» zu bezeichnen.

Die Mutterlaugen liefern auf Zusatz von mehr Ligroïn nur noch geringe körnige Abscheidungen, aus denen durch

---

[1]) Schneegans, Dissertation, Strassburg 1884.

Umkrystallisiren nur noch wenig von der bei 101,5° schmelzenden Säure gewonnen werden kann. Der grösste Theil des Reactionsproductes bleibt ölig und wird nur, wenn fast alles Lösungsmittel entfernt ist, in starker Winterkälte fest. Sobald aus der Lösung des Säuregemisches in Schwefelkohlenstoff nach Zusatz von Ligroïn keine Blätter oder flache Nadeln der α-Säure mehr auskrystallisiren, gelingt es auf diesem Wege nicht mehr, ein reines Product aus den Mutterlaugen zu erhalten. Die meisten Versuche, die erwartete zweite isomere Lactonsäure zu erhalten, schlugen fehl.

Ein Umkrystallisiren aus Wasser führt zu keinem Ziele, da die beiden Säuren, wie es sich bald zeigte, in heissem Wasser gleich schwer löslich sind, während kaltes Wasser von beiden nur sehr wenig gelöst enthält. Auch scheiden sich die Säuren aus Wasser immer erst ölig oder als milchige Trübung ab, die nur nach langem Stehen theilweise Krystalle liefert, während der grösste Theil als Oel bleibt. Aus verdünntem Alkohol, worin sich mehr Säure als in reinem Wasser löst, wurde überhaupt keine feste Abscheidung erhalten.

In den übrigen Lösungsmitteln, wie Aether, Chloroform, Benzol, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Eisessig — mit Ausnahme von Ligroïn — ist das Gemisch der Säuren in jedem Verhältniss löslich.

Auch die Versuche, durch systematisches Umkrystallisiren der lactonsauren Baryum- oder Calciumsalze zum Ziele zu kommen, schlugen fehl. Aus einer heissen Lösung dieser Salze scheiden sich beim Erkalten immer nur weisse käsige Massen aus, die beim Zersetzen mit verdünnter Salzsäure nur ölige Säure liefern. Spätere Versuche mit den reinen Calciumsalzen zeigten, dass nur die ganz reinen Salze in krystallisirtem Zustand zu erhalten sind und dass schon geringe Beimengungen des andern Salzes die käsigen Abscheidungen veranlassen.

Die Salze der beiden Säuren mit Schwermetallen sind in Wasser unlösliche, meist in Aether und Alkohol sehr

leicht lösliche Niederschläge, welche nicht zur Reinigung des Reactionsproductes dienen können.

Erwärmt man die Lactonsäuren oder deren in Wasser leicht lösliche Calciumsalze mit Calciumhydroxyd, so scheiden sich die schwer löslichen Salze der zugehörigen zweibasischen Oxysäuren ab, deren Bildung durch folgende Gleichung dargestellt werden kann:

$$(C^{12}H^{19}O^{4})^{2}Ca + Ca(OH)^{2} = 2\ C^{12}H^{20}O^{5}Ca.$$

Man kann den Vorgang sich so vorstellen, dass die Säuren unter Aufnahme von 1 Mol. $H^{2}O$ und Lösung des «Lactonrings» in zweibasche Oxysäuren übergehen.

Die Versuche, durch ungenügenden Zusatz von Kalkhydrat ein reineres Salz im Niederschlag oder in der Lösung zu erhalten und durch fractionirte Fällung eine Trennung zu bewerkstelligen, erwiesen sich als erfolglos. Als es sich im Laufe der Untersuchung der α-Säure zeigte, dass deren oxysaures Calciumsalz in Wasser so gut wie unlöslich ist, wurden aus dem Gemisch der Säuren die oxysauren Calciumsalze dargestellt, in der Absicht, durch anhaltendes Auskochen derselben mit Wasser eine Trennung herbeizuführen. Die Bildung und Abscheidung der Salze geht hierbei, während sie bei Anwendung der einzelnen reinen Säuren sehr rasch beendet ist, nur langsam vor sich und man muss mehrere Tage kochen, um grössere Mengen Säure in die Calciumsalze vollständig überzuführen. Die abgeschiedenen Salze wurden dann heiss abfiltrirt und so lange mit Wasser ausgekocht, als noch Calciumsalz in Lösung ging. Wider Erwarten enthielten die wässrigen Flüssigkeiten verhältnissmässig nur wenig Salz und es konnte hieraus bis jetzt keine einheitliche Substanz isolirt werden. Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure fällt ein öliges, unangenehm stechend riechendes Product, anscheinend eine mit Wasserdämpfen sehr schwer flüchtige Säure enthaltend.

Der Rückstand, den man beim Auskochen erhält, besteht aus den oxysauren Calciumsalzen der beiden Hexylhomoparaconsäuren, aus welchen man beim Zersetzen mit verdünnter

Salzsäure die Säuren jetzt in festem Zustand erhält. Zur Trennung derselben wurden die verschiedensten Lösungsmittel verwandt, aber ohne Erfolg, wenn das Auskrystallisiren aus der Lösung rasch vor sich ging. Man erhält so immer beide Säuren gleichzeitig in mikroskopischen Nädelchen neben einander. Der Schmelzpunkt dieser Abscheidungen ist nicht glatt, er liegt zwischen 50 und 60° und konnte durch fortgesetztes Umkrystallisiren nicht erhöht werden. Nur folgender Weg, der im Wesentlichen auf mechanischer Trennung beruht, führte zu befriedigenden Resultaten. Die getrockneten Säuren werden in alkoholfreiem Aether, worin sie sich fast in jedem Verhältniss lösen, aufgenommen, und zu dieser Lösung setzt man kalt so viel trocknes Ligroïn, dass eine Fällung gerade wieder verschwindet. Diese ziemlich verdünnte Lösung lässt man in leicht verschlossenen Gefässen an einem kühlen Orte stehen. Nach einigen Tagen erhält man so Abscheidungen von langen dünnen Nadeln neben würfelähnlichen Krystallen, welche nach Entfernung der Mutterlaugen ziemlich leicht mechanisch von einander getrennt werden können. Es kommt in der Hauptsache darauf an, aus verdünnter Lösung und langsam die Säuren auskrystallisiren zu lassen.

Die (schon erwähnten) Nadeln stellen ziemlich reine α-Säure dar, während in den würfelähnlichen Krystallen die zweite isomere Säure, die β-Hexylhomoparaconsäure», vorliegt. Eine einheitlich aussehende Probe dieser compacten Krystalle schmolz bei 82—83°. Nach viermaligem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff und mehrmaligem aus Wasser blieb der Schmelzpunkt bei 83° und zeigte sich immer wieder unverändert, als aus den zur Charakterisirung dieser Säure dargestellten und umkrystallisirten lactonsauren Calcium-, Baryum- und Silbersalzen, sowie dem oxysauren Baryum die Säure wieder isolirt wurde.

α-Hexylhomoparaconsäure.

Diese Säure schmilzt in reinem Zustand glatt bei 101,5°. Sie hat die Zusammensetzung einer durch Zusammentreten

von 1 Molecül Brenzweinsäure mit 1 Molecül Oenanthol unter Austritt von 1 Molecül Wasser

$$\underbrace{C^5H^8O^4}_{\text{Brenzweinsäure}} + \underbrace{C^7H^{14}O}_{\text{Oenanthol}} = H^2O + C^{12}H^{20}O^4$$

entstandenen Säure, wie die Analyse zeigte:

0,2196 gr. Säure lieferten, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,1738 gr. H^2O und 0,5068 gr. CO^2.

	Gefunden:	Berechnet für $C^{12}H^{20}O^4$:
H	8,79	8,77 %.
C	62,94	63,15 »

Die Säure ist äusserst leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol. In kaltem Wasser und in Ligroïn ist sie nur sehr wenig löslich, etwas leichter in siedendem. Sie lässt sich aber aus Wasser nur umkrystallisiren, wenn sie schon ziemlich rein ist, da sie sich sonst immer als Oel abscheidet, das nur schwer zum Erstarren zu bringen ist. Aus Wasser und Schwefelkohlenstoff erhält man sie in farblosen glänzenden dünnen Blättchen, aus einem Gemisch von absolutem Aether und Ligroïn in glänzenden feinen Nadeln. Löst man das oxysaure Calciumsalz in kalter, sehr verdünnter Salzsäure, so krystallisirt sie nach einiger Zeit in bis 6 cm. langen Nadeln.

Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig.

Wie aus der Untersuchung ihrer Salze hervorgeht, ist sie eine einbasische Lactonsäure. Sie liefert, mit kohlensauren Salzen in der Kälte behandelt, neutrale Salze, in denen sie als einbasische Säure fungirt, beim Kochen mit Basen Salze der zweibasischen Oxysäure, der «α-Hexylhomoitamalsäure», aus welchen Salzen sie beim Freimachen mit einer Säure wieder unverändert ausfällt.

Salze der Lactonsäure.

α-Hexylhomoparaconsaures Calcium

$(C^{12}H^{19}O^4)_2Ca + 5\ H^2O$.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde zu der in kaltem Wasser suspendirten Säure unter kräftigem Schütteln aufgeschlämmtes kohlensaures Calcium gegeben bis zur neutralen

Reaction der Lösung, das überschüssige kohlensaure Calcium abfiltrirt und die Lösung eingedampft. Hierbei schied sich etwas oxysaures Calcium ab, welches durch Filtriren entfernt wurde. Die bis zur beginnenden Salzabscheidung eingedampfte Lösung lieferte beim Erkalten das Calciumsalz in feinen glänzenden, zu strahligen Büscheln vereinigten Nadeln. Dasselbe ist in Wasser und besonders in Alkohol sehr leicht löslich und schmilzt bei 100° in seinem Krystallwasser.

Das lufttrockene Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,2665 gr. lufttrocknes Salz verloren bei 130° 0,0400 gr. H^2O und gaben 0,0620 gr. SO^4Ca.

II. 0,1677 gr. bei 130° getrocknetes Salz lieferten 0,0452 gr. SO^4Ca.

	Gefunden: I.	Berechnet für $(C^{12}H^{19}O^4)_2Ca + 5\,H^2O$:
H^2O	15,06	15,41,
Ca	6,87	6,84.

Auf wasserfreies Salz berechnet:

	I.	II.	
Ca	8,08	7,96	8,097.

α-Hexylhomoparaconsaures Baryum $(C^{12}H^{19}O^4)_2Ba + 3\,H^2O$.

Dieses Salz wurde wie das Calciumsalz aus der freien Säure mit kohlensaurem Baryum in der Kälte dargestellt. Es scheidet sich beim Eindampfen seiner Lösung auf dem Wasserbade immer als Salzhaut ab, weshalb die Lösung im Vacuum neben concentrirter Schwefelsäure eingeengt wurde. Aus der so concentrirten Lösung scheidet es sich in weissen körnigen Massen ab, nicht in deutlich ausgebildeten Krystallen. Nur aus verdünnter Lösung erhält man es nach längerem Stehen an der Luft in feinen seidenglänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln.

In Wasser ist das Salz leicht löslich, noch leichter in Alkohol.

Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

0,3080 gr. lufttrocknes Salz gaben bis 125° 0,0234 gr. H^2O ab und hinterliessen 0,1114 gr. SO^4Ba.

	Gefunden:	Berechnet für $(C^{12}H^{19}O^4)^2Ba.+3H^2O$:
H^2O	7,60	8,37,
Ba	21,26	21,24.
Auf wasserfreies Salz berechnet:		
Ba	23,01	23,18.

α-Hexylhomoparaconsaures Silber $C^{12}H^{19}O^4Ag$.

Eine concentrirte Lösung des Calciumsalzes wurde warm mit einer Lösung von salpetersaurem Silber versetzt. Das Silbersalz fällt als rein weisser, bald krystallinisch werdender Niederschlag aus, welcher, abfiltrirt und gut ausgewaschen, aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde. In kaltem Wasser schwer löslich, scheidet sich das Salz beim Erkalten seiner heissbereiteten Lösung in glänzenden vollkommen farblosen Nädelchen ab. Dasselbe, besonders das umkrystallisirte, ist sehr lichtbeständig.

I, 0,1669 gr. bei 60° getrocknetes Salz hinterliessen beim Glühen im Porcellantiegel 0,0540 gr. Silber.

II. 0,1902 gr. Silbersalz gaben 0,0906 gr. H^2O und 0,2967 gr. CO^2 und lieferten 0,0613 gr. Silber.

III. 0,2424 gr. Salz gaben 0,1221 gr. H^2O und 0,3772 gr. CO^2.

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C^{12}H^{19}O^4Ag$:
H	—	5,29	5,59	5,67,
C	—	42,54	42,44	42,98.
Ag	32,35	32,23	—	32,24.

Von den Salzen der Säure mit Schwermetallen ist zu bemerken, dass sie als in Wasser unlösliche Niederschläge auf Zusatz der betr. Lösungen ausfallen und dass das Blei-, Kupfer-, Quecksilber- und Eisen(oxyd)-Salz in Aether sehr leicht löslich sind. Das Kupfersalz, ein hellblauer flockiger Niederschlag, löst sich in Aether mit schöner grüner Farbe.

Es wurde versucht, auf diese Eigenschaft der Salze hin, die Rohsäure zu reinigen, aber die sämmtlichen Versuche nach dieser Richtung schlugen fehl, weil sich die entsprechenden Salze der zweiten Säure genau ebenso verhalten.

Salze der Oxysäure.

α-Hexylhomoitamalsaures Calcium
$C^{12}H^{20}O^5Ca + 2H^2O$.

Das Salz erwies sich als in siedendem und kaltem Wasser nur spurenweise löslich. Es musste also, da man es nur aus dem lactonsauren Salz und Kalkwasser darstellen konnte, unter völligem Ausschluss der Kohlensäure der Luft operirt werden. Man erreicht diesen Zweck in praktischer Weise durch Anwendung eines Trichters mit langem Abflussrohr, welches unter die Oberfläche der Lösung reicht, und dadurch, dass man das Kalkwasser zu der siedenden Lösung zufiltrirt. Das Calciumsalz bildet sich dann sofort in dem Maasse, wie Kalkwasser zugesetzt wird, womit man fortfährt, bis die Flüssigkeit dauernd schwach alkalische Reaction zeigt. Es scheidet sich als ein rein weisses, leichtes Pulver an der Oberfläche ab, welches sofort abfiltrirt und heiss ausgewaschen wurde. So dargestellt enthält das Salz 2 Molecüle Krystallwasser, die es bei 145° völlig abgibt. In Alkohol ist es vollständig unlöslich.

0,2196 gr. Salz verloren, bei 145° getrocknet, 0,0242 gr. H^2O und lieferten 0,0934 gr. SO^4Ca.

	Gefunden:	Berechnet für $C^{12}H^{20}O^5Ca + 2H^2O$:
H^2O	11,02	11,25.
Ca	12,51	12,50.
Auf wasserfreies Salz berechnet:		
Ca	14,06	14,08.

α-Hexylhomoitamalsaures Baryum
$C^{12}H^{20}O^5Ba + 2H^2O$.

Das Salz wurde aus der freien Säure durch Kochen mit Barythydrat unter den gleichen Vorsichtsmassregeln wie das

Calciumsalz dargestellt. Auch hier ist die Ausfällung des in Wasser sehr schwer löslichen Salzes rasch beendet. Auf diese Weise erhalten ist es ein rein weisses Pulver, welches sich nicht umkrystallisiren lässt, da es in heissem wie in kaltem Wasser gleich schwer sich löst. Aus einem siedendheiss bereiteten Filtrat scheidet es sich nur in dem Maasse, wie die Flüssigkeit verdampft, als minimale Salzhaut ab. Es wurde daher direct analysirt.

0.2113 gr. lufttrocknes Salz verloren 0,0181 gr. H^2O bei 140° und lieferten 0,1176 gr. SO^4Ba.

	Gefunden:	Berechnet für $C^{12}H^{20}O^5Ca + 2H^2O$:
H^2O	8,57	8,63,
Ba	32,72	32,85.
	Auf wasserfreies Salz berechnet:	
Ba	35,79	35,95.

α-Hexylhomoitamalsaures Silber $C^{12}H^{20}O^5Ag^2$.

Zur Darstellung dieses Salzes stand nur die heiss gesättigte Lösung des in Wasser so wenig löslichen oxysauren Baryums zur Verfügung. Auf Zusatz einer neutralen Silberlösung fällt es in der Kälte als ein zuerst rein weisser, flockiger, in Wasser unlöslicher Niederschlag aus, der sich, obwohl alle Vorsichtsmassregeln wegen Abschluss des Lichtes getroffen waren und sehr rasch operirt wurde, bald dunkler färbt und zersetzt. Beim Erwärmen mit Wasser zersetzt er sich unter Schwarzfärbung sofort. Es gelang nicht, völlig unzersetzes Material zur Analyse zu erhalten, doch sprechen die gefundenen Zahlen für ein Salz von der erwarteten Zusammensetzung $C^{12}H^{20}O^5Ag^2$.

I. 0,1655 gr. bei 60° getrocknetes Salz lieferten 0,0602 gr. H^2O, 0,1811 gr. CO^2 und 0,0795 gr. Silber.

II. 0,3871 gr. bei 60° getrocknetes Salz gaben 0,1414 gr. H^2O, 0,4162 gr. CO^2 und 0,1875 gr. Silber.

III. 0,1925 gr. vacuumtrocknes Salz lieferten 0,0669 gr. H^2O, 0,2142 gr. CO^2 und 0,0932 gr. Silber.

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C^{12}H^{20}O^5Ag^2$:
H	4,01	4,06	3,86	4,34,
C	29,85	29,32	30,35	31,30,
Ag	48,04	48,44	48,45	46,95.

Das Material von Analyse I und II stammte von einer Darstellung, das von Analyse III von einer zweiten.

Versetzt man die Lösung des oxysauren Baryums in Wasser mit Lösungen von Kupfer-, Eisenoxyd-, Blei- und Quecksilbersalzen, so fallen unlösliche flockige Niederschläge aus, welche den Salzen der Lactonsäure ähnlich aussehen, aber weder in Alkohol noch in Aether löslich sind.

Verhalten der α-Hexylhomoparaconsäure bei der trocknen Destillation.

24 gr. trockne Lactonsäure wurden in Portionen von 8—9 gr. der trocknen Destillation unterworfen. Die Säure schmilzt zu einer klaren farblosen Flüssigkeit und entwickelt, wenig über den Schmelzpunkt erhitzt, lebhaft Kohlensäure. Die Destillation wurde so rasch als möglich geführt, aber doch so, dass aus dem vorgelegten 1 Liter-Kolben nur wenig in die Luft entweichen konnte. Sie nimmt so für jede Portion von 8—9 gr. etwa 6 Minuten in Anspruch. Das farblose bis schwach gelb gefärbte Destillat erstarrt in der Vorlage rasch zu einer blättrigen öldurchtränkten Masse. In den Destillirkölbchen bleibt eine nur sehr geringe Menge kohliger Substanz zurück.

Das übergegangene Product wurde mit kohlensaurem Natrium bis zur schwach alkalischen Reaction geschüttelt und die nicht in Lösung gegangenen neutralen Antheile durch anhaltendes Ausschütteln mit Aether entfernt.

Der Aether hinterlässt nach dem Abdestilliren ein bräunliches Oel, welches stark nach Oenanthol roch. Es wurde mit überschüssigem Barytwasser am Rückflusskühler auf einem Sandbade eine halbe Stunde lang im Sieden erhalten, um ein

etwa vorhandenes Lacton in das Baryumsalz der zugehörigen Oxysäure zu verwandeln und auf diese Weise zu isoliren. Ein geringer Theil geht in Lösung, während ziemlich viel Harz, das an den Gefässwänden haften bleibt, sich bildet; die Hauptmenge bleibt unverändert und geht beim Destilliren leicht mit den Wasserdämpfen über.

Kohlenwasserstoff.

Mit den ersten Antheilen des Wassers destillirt aus der alkalischen Flüssigkeit ein farbloses, auf dem Wasser schwimmendes Oel über, welches durch sorgfältiges Abheben gewonnen wurde. Eine Probe, welche mit einer concentrirten Lösung von Natriumdisulfit behandelt wurde, ergab eine Abscheidung von Krystallen und zeigte das Vorhandensein von regenerirtem Aldehyd an. Deshalb wurde die ganze Menge des Oels mehrere Stunden lang mit concentrirter Natriumdisulfitlösung kräftig durchgeschüttelt, dann absitzen gelassen und das unveränderte Oel abgehoben. Die abgeschiedenen Krystalle von aldehydschwefligsaurem Natrium wurden nun abfiltrirt, abgepresst und mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium versetzt, wodurch das sofort am Geruche erkennbare Oenanthol als Oelschicht abgeschieden wurde.

Der vom Oenanthol befreite neutrale Körper wurde darauf mit Wasser gewaschen, dann sorgfältig entwässert (erst mit Chlorcalcium, dann mit einem erbsengrossen Stück Natrium) und destillirt. Die ganze Menge ging glatt zwischen 160° und 161° über; es wurden 5 gr. reines Product erhalten. Bei einer nochmaligen Destillation ging der grösste Theil bei 160° über, und wurde diese Fraction zur Analyse benutzt:

0,2210 gr. gaben 0,2849 gr. H^2O und 0,6918 gr. CO^2.

	Gefunden:	Berechnet für $C^{10}H^{20}$:
H	14,32	14,28,
C	85,37	85,72.

Diese Verbindung ist also ein Kohlenwasserstoff, und zwar, was durch Darstellung eines Dibromadditionsproductes bewiesen wurde, ein Decylen: n-Hexylbutylen.

Verhalten des Kohlenwasserstoffes gegen Brom.

Hexylbutylendibromid $C^{10}H^{20}Br^2$.

Zur Bromirung wurde der Kohlenwasserstoff mit etwas reinem trocknen Schwefelkohlenstoff verdünnt und hierzu unter Eiskühlung ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöstes Brom tropfenweise zugegeben. Jeder Tropfen Bromlösung wurde sofort entfärbt, ohne dass sich eine Entwicklung von Bromwasserstoff bemerkbar machte, bis 2 Atome Brom zugesetzt waren, worauf nichts mehr absorbirt wurde.

Da sich aus der Lösung nichts abschied, so wurde der Schwefelkohlenstoff mittelst Durchsaugen von trockner Luft entfernt. Es hinterblieb ein schwach gelblich gefärbtes Oel von eigenthümlichem Geruch, welches auch in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz nicht zum Erstarren zu bringen war, sondern lediglich dickflüssig wurde.

Da der Körper weder durch Krystallisation, noch durch Destillation (eine Probe verkohlte beim Erhitzen vollständig unter sehr starker Bromwasserstoffentwicklung) zu reinigen war, so wurde derselbe nach längerem Verweilen im Vacuum neben Schwefelsäure und Kali analysirt.

0,2306 gr. ergaben — mit chlorfreiem Kalk erhitzt — 0,2894 gr. Bromsilber, entspr. 0,1231 gr. Brom.

	Gefunden:	Berechnet für $C^{10}H^{20}Br^2$:
Br	53,40	53,33.

Lacton.

Wie oben erwähnt, wurde aus dem Gemenge der neutralen Destillationsproducte nach dem Kochen mit Barytwasser das Decylen und Oenanthol mit Wasserdämpfen übergetrieben.

Der Destillationsrückstand, welcher etwa gebildetes Lacton in Form von oxyundecylsaurem Baryum enthalten musste, wurde nun mit viel heissem Wasser verdünnt, aufgekocht und aus der heissen Lösung der Ueberschuss von Barythydrat mit Kohlensäure ausgefällt. Der Niederschlag von CO^3Ba, welcher von harzigen Producten durchsetzt war, wurde abfiltrirt, noch mehrmals mit Wasser ausgekocht und die vereinigten Filtrate auf dem Wasserbade eingedampft. Sie hinterliessen eine geringe Menge eines zähen gelben Salzes, welches in heissem Alkohol sich unter Hinterlassung von etwas CO^3Ba löste und nach dem Verdunsten wieder als zähe Masse zurückblieb, deren Menge aber zu einer Baryumbestimmung nicht ausreichte.

Es war demnach ein Lacton, wenn überhaupt, nur in sehr geringer Menge bei der Destillation gebildet worden.

Saure Producte der Destillation.

Die mit Aether erschöpfte, schwach alkalische Lösung der Natriumsalze, welche durch Neutralisation des Destillationsproductes mit kohlensaurem Natrium erhalten war, wurde, nach Verjagung des gelösten Aethers, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und der Destillation im Dampfstrom unterworfen. Das Destillat ist völlig klar, reagirt ganz schwach sauer auf Lackmuspapier und zeigt an der Oberfläche schwimmende kleine Oeltröpfchen, deren Quantität aber so gering war, dass von einer Verarbeitung auf flüchtige bei der Destillation entstandene Säure abgesehen werden musste. Auch reichte die Menge des Calciumsalzes der Säure nicht zu einer Kalkbestimmung aus. Dieses Salz wurde durch Neutralisiren des Destillates mit kohlensaurem Kalk erhalten und blieb als geringe zähe Haut beim Verdunsten der Lösung zurück.

Der Destillationsrückstand ergab beim Erkalten eine beträchtliche Krystallisation, welche nach dem Abfiltriren und einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser sich durch ihren

Schmelzpunkt 101,5° als reine α-Hexylhomoparaconsäure erwies. Es wurden so über 12 gr. unverändert übergegangene Säure wiedergewonnen.

Brenzweinsäure.

Als die wässrigen Mutterlaugen von der unveränderten Säure behufs Gewinnung der darin gelösten Antheile mit Aether ausgeschüttelt wurden, zeigte es sich, dass ausser der in Aether leicht löslichen Paraconsäure eine andere in Aether schwer, aber in Wasser leicht lösliche Säure vorhanden war. Durch 25—30maliges Ausschütteln mit Aether ist die Lösung erschöpft. Der Aetherrückstand liefert ein Haufwerk von Krystallkörnern, die durch Behandeln erst mit Chloroform, in welcher sie nicht löslich sind, während die Lactonsäure sich leicht darin löst, und nachher mit Wasser und Thierkohle leicht rein in kleinen körnigen durchsichtigen Krystallen zu erhalten sind. Die Säure schmolz glatt bei 112°.

Liessen schon der Schmelzpunkt und die Löslichkeitsverhältnisse die Vermuthung zu, dass hier Brenzweinsäure vorlag, so wurde dies zur Gewissheit durch die Darstellung und Analyse des neutralen Calciumsalzes.

Dasselbe wurde erhalten durch Neutralisiren der wässerigen Lösung der Säure mit Kalkhydrat, Ausfällen des überschüssigen Kalks mit Kohlensäure und Eindampfen des Filtrates. Das Salz krystallisirte beim Abkühlen der Lösung und wurde nach zweitägigem Trocknen an der Luft analysirt.

0,1921 gr. lufttrocknes Salz verloren bei 150° 0,0336 gr. H^2O und lieferten 0,1261 gr. SO^4Ca.

	Gefunden:	Berechnet für $C^5H^6O^4Ca + 2H^2O$:
H^2O	17,49	17,47,
Ca	19,31	19.41.
Auf wasserfreies Salz berechnet:		
Ca	23,39	23,53.

Das Auftreten von Brenzweinsäure und, wie oben nachgewiesen, Oenanthol erklärt sich einfach durch Spaltung der Hexylhomoparaconsäure in ihre Componenten:

$$\underbrace{C^{12}H^{20}O^4}_{\text{Hexylhomo-paraconsäure}} = \underbrace{C^7H^{14}O}_{\text{Oenanthol}} + \underbrace{C^5H^6O^3}_{\text{Brenzwein-säure-Anhydrid.}}$$

Bei der trockenen Destillation der α-Hexylhomoparaconsäure entsteht also als Hauptproduct ein der Aethylenreihe angehöriger Kohlenwasserstoff, der durch Abspaltung von 2 Mol. CO^2 aus der Säure sich bildet. Daneben treten in ganz geringen Mengen eine flüchtige, wahrscheinlich einbasische ungesättigte Säure und ein Lacton auf, während ein weiterer Theil der Lactonsäure durch Spaltung in Oenanthol und Brenzweinsäure zerlegt wird. Diese Resultate entsprechen vollständig den Beobachtungen von Feist[1]) bei der Destillation seiner α-Isobutylhomoparaconsäure und denen von Penfield und Liebmann[2]) bei der Destillation der Phenylhomoparaconsäure.

Dagegen zeigt sich hier, ebenso wie bei den übrigen aus Brenzweinsäure erhaltenen Lactonsäuren, ein anscheinend characteristischer Unterschied gegenüber den aus Bernsteinsäure dargestellten. Während bei ersteren immer Kohlenwasserstoff (und zwar meist in bedeutender Menge) auftritt, konnte unter den Destillationsproducten der letzteren ein solcher bisher nie nachgewiesen werden. Bei diesen bildete stets die ungesättigte einbasische Säure, deren Menge bei ersteren zurücktritt, das Hauptproduct der Destillation.

Andererseits gelang es nicht, die Bildung einer zweibasischen ungesättigten, der Lactonsäure isomeren Säure, wie sie bei der Destillation der Propylparaconsäure von Schmidt[3]) und der Methylparaconsäure von Fränkel[4]) beobachtet wurde, zu constatiren.

---

[1]) L. c.
[2]) L. c.
[3]) Schmidt, Diss., Strassburg 1887.
[4]) Gef. Privatmittheilung.

β-Hexylhomoparaconsäure
$C^{12}H^{20}O^4$.

Diese Säure, welche in weit untergeordneterer Menge als die α-Verbindung entsteht, schmilzt, wie oben erwähnt, glatt bei 83°. Sie ist der α-Säure isomer, wie die Analyse zeigte:

0,2171 gr. bei 60° getrockneter Substanz lieferten, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,1707 gr. H^2O und 0,5006 gr. CO^2.

	Gefunden:	Berechnet für $C^{12}H^{20}O^4$:
H	8,73	8,77,
C	62,88	63,15.

In Wasser löst sie sich in der Kälte nur sehr wenig, in der Wärme etwas leichter, ebenso in Ligroïn. Sehr leicht löslich ist sie in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol, ziemlich schwer in kaltem Schwefelkohlenstoff. Aus diesem Lösungsmittel erhält man sie in kleinen glänzenden, harten Kryställchen, aus Aether und Ligroïn in grösseren, würfelähnlich ausgebildeten Krystallen.

Sie ist ebenfalls eine einbasische Lactonsäure, welche zwei Reihen Salze liefert, beim Behandeln mit kohlensauren Salzen in der Kälte lactonsaure Salze, beim Kochen ihrer Lösung mit freien Basen Salze der zweibasischen Oxysäure, der β-Hexylhomoitamalsäure. Die letztere ist in freiem Zustand nicht beständig, ihre Salze liefern beim Zersetzen mit verdünnten Säuren schon in der Kälte wieder die Lactonsäure.

Salze der Lactonsäure.

β-Hexylhomoparaconsaures Calcium
$(C^{12}H^{19}O^4)_2Ca + 2\,H^2O$.

Die Säure wird in heissem Wasser gelöst und diese Lösung unter häufigem Schütteln rasch abgekühlt. Man erreicht so eine möglichst feine Suspension der in kaltem Wasser schwer löslichen Säure, so dass die in der Kälte

vorzunehmende Neutralisation mit aufgeschlämmtem kohlensaurem Calcium leicht vor sich gehen kann. Ist die Flüssigkeit neutral geworden, so wird vom überschüssigen CO^3Ca abfiltrirt, das Filtrat aufgekocht, wodurch sich etwas gelöstes kohlensaures und etwas oxysaures Calcium abscheidet, abermals filtrirt und zur Krystallisation eingedunstet.

Das Salz scheidet sich aus wässriger Lösung in feinen weissen Nadeln ab, die in Wasser leicht löslich sind, aber etwas schwerer als das isomere Kalksalz der α-Säure. Es wurde nach mehrtägigem Liegen an der Luft analysirt.

0,2410 gr. lufttrocknes Salz gaben bis 170° erhitzt 0,0156 gr. H^2O ab und lieferten 0,0626 gr. SO^4Ca.

	Gefunden:	Berechnet für $(C^{12}H^{19}O^4)_2Ca + 2H^2O$:
H^2O	6,47	6,79.
Ca	7,64	7,54.
	Für wasserfreies Salz berechnet:	Berechnet für $(C^{12}H^{19}O^4)_2Ca$:
Ca	8,16	8,10.

Das Salz krystallisirt also mit 2 Molecülen Wasser, während das entsprechende Salz der α-Säure 5 Molecüle enthält.

β-Hexylhomoparaconsaures Baryum $(C^{12}H^{19}O^4)_2Ba + 3H^2O$.

Zur Darstellung dieses Salzes verfährt man ganz wie eben beim Calciumsalze gesagt worden ist.

Es ist in Wasser leicht löslich und scheidet sich aus der wässrigen Lösung in glänzenden, kurz prismatisch ausgebildeten Krystallen ab, welche, wie die Analyse zeigte, 3 Molecüle Krystallwasser enthalten, die bei 145° vollständig entweichen. Das ebenfalls 3 Molecüle Wasser enthaltende Baryumsalz der α-Säure krystallisirt in Nadeln.

Das Salz verwittert an der Luft nicht.

0,2110 gr. lufttrocknes Salz gaben bei 145° getrocknet 0,0175 gr. H^2O ab und hinterliessen 0,0764 gr. SO^4Ba.

	Gefunden:	Berechnet für $(C^{12}H^{19}O^4)_2Ba + 3H_2O$:
H^2O	8,29	8,37,
Ba	21,29	21,24.
	Auf wasserfreies Salz berechnet:	Berechnet für $(C^{12}H^{19}O^4)_2Ba$:
Ca	23,21	23,18.

β-Hexylhomoparaconsaures Silber $C^{12}H^{19}O^4Ag$.

Setzt man zu der kalten Lösung des Calciumsalzes eine Lösung von salpetersaurem Silber, so fällt das rein weisse Silbersalz als ein in kaltem Wasser wenig löslicher käsiger Niederschlag, der sich in trocknem Zustande auch am Licht nur wenig färbt. Das Salz ist in heissem Wasser ziemlich löslich und scheidet sich aus der heissen Lösung beim Erkalten körnig aus. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es dagegen in feinen glänzenden Nadeln.

Zur Analyse wurde das Salz bei 60° getrocknet.

I. 0,2580 gr. Silbersalz lieferten 0,1293 gr. H^2O und 0,0832 gr. Silber. (Die Bestimmung des Kohlenstoffs verunglückt.)

II. 0,2125 gr. Salz gaben 0,1087 gr. H^2O und 0,3326 gr. CO^2.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C^{12}H^{19}O^4Ag$:
H	5,56	5,68	5,67,
C	—	42,68	42,98,
Ag	32,24	—	32,24.

Salze der Oxysäure.

β-Hexylhomoitamalsaures Calcium $C^{12}H^{20}O^5Ca$.

Da dieses Salz sich als sehr schwer löslich in Wasser erwies, so musste es unter denselben Vorsichtsmassregeln wie das Salz der α-Säure dargestellt werden. Zum Ausgang diente auch hier das lactonsaure Calcium. Die Bildung des Salzes geht sofort vor sich, sowie die Lösung des Calcium-

hydroxydes in die zum Sieden erhitzte Lösung des lactonsauren Calciums einfliesst, und es scheidet sich als rein weisses leichtes Pulver an der Oberfläche der Flüssigkeit ab.

Während das α-hexylhomoitamalsaure Calcium 2 Molecüle Krystallwasser enthält, ist dieses genau auf die gleiche Weise dargestellte Salz der β-Säure wasserfrei.

0,1956 gr. lufttrocknes Salz gaben, mit Schwefelsäure abgeraucht, 0,0923 gr. SO^4Ca.

	Gefunden:	Berechnet für $C^{12}H^{20}O^5Ca$:
Ca	13,88	14,08.

Ein Versuch zeigte, dass 1 Theil Salz sich in ca. 1400 Theilen siedenden Wassers löst.

β-Hexylhomoitamalsaures Baryum $C^{12}H^{20}O^5Ba$.

Man erhält dieses Salz als rein weisses amorphes Pulver, welches in Wasser nur schwer löslich ist, durch Kochen der Lösung des lactonsauren Baryums mit Barytwasser, wobei, wie beim Calciumsalz, für Abschluss der Kohlensäure der Luft Sorge zu tragen ist. In dieser Weise dargestellt ist das Salz wasserfrei, wie die Analyse des lufttrocknen Salzes zeigte, im Gegensatz zu dem mit 2 Molecülen Krystallwasser sich abscheidenden Salze der α-Säure.

0,1844 gr. lufttrocknes Salz lieferten 0,1141 gr. SO^4Ba.

	Gefunden:	Berechnet für $C^{12}H^{20}O^5Ba$:
Ba	36,27	35,96.

Das Salz löst sich beim Kochen mit Wasser und die heiss gesättigte filtrirte Lösung scheidet es, wenn auch in geringer Menge, in Form von feinen weissen, seideglänzenden Nadeln ab, deren Analyse zeigte, dass es in krystallisirtem Zustande 1 Molecül Wasser besitzt. Es wurde nach 3tägigem Liegen an der Luft analysirt.

0,2057 gr. lufttrocknes Salz verloren bei 170° 0,0092 gr. H^2O und gaben 0,1193 gr. SO^4Ba.

	Gefunden:	Berechnet für $C^{12}H^{20}O^5Ba + H^2O$:
H^2O	4,47	4,51.
Ba	34,10	34,33.
	Auf wasserfreies Salz berechnet:	Berechnet für $C^{12}H^{20}O^5Ba$:
Ba	35,71	35,96.

β-Hexylhomoitamalsaures Silber $C^{12}H^{20}O^5Ag^2$.

Um zu diesem Salze zu gelangen, standen nur die sehr schwer löslichen oxysauren Calcium- und Baryumsalze zur Verfügung. Aus deren durch sehr langes Auskochen mit Wasser hergestellten Lösungen fällt auf Zusatz von salpetersaurem Silber das Silbersalz als ein anfangs rein weisser, flockiger Niederschlag, der sich leicht färbt. Derselbe wurde nach dem Absitzen filtrirt und ausgewaschen, bis kein Calcium im Filtrate mehr nachweisbar war. Beim Kochen mit Wasser ballt er sich zusammen und färbt sich unter anscheinender Zersetzung dunkel. In Wasser ist er kaum löslich.

Das Salz wurde im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und dann analysirt.

0,1972 gr. gaben, im Schiffchen verbrannt, 0,0776 gr. H^2O und 0,2222 gr. CO^2, sowie 0,0932 gr. metallisches Silber.

	Gefunden:	Berechnet für $C^{12}H^{20}O^5Ag^2$:
H	4,36	4,34,
C	30,73	31,30,
Ag	47,26	46,95.

Zu einer Destillation der β-Säure konnten leider, weil dieselbe im Verhältniss zur α-Säure nur in untergeordneter Menge auftritt, und in Anbetracht der Schwierigkeit einer vollständigen Trennung der beiden Säuren, nicht die nöthigen Quantitäten beschafft werden.

Schlusswort.

Bei der Einwirkung von Oenanthol auf brenzweinsaures Natrium (in Gegenwart von Essigsäure-Anhydrid) entstehen also zwei isomere Lactonsäuren, wie dies auch die Arbeiten von Feist und Liebmann[1]) wahrscheinlich gemacht hatten. Der Aldehydrest schliesst sich bei allen diesen Condensationen von Aldehyden mit Säuren an ein einer Carboxylgruppe benachbartes Kohlenstoffatom an[2]), was in analogen Fällen Conrad und Bischoff[3]), Baeyer und Jackson[4]), Jayne[5]) und Ott[6]) experimentell bewiesen haben.

In der Brenzweinsäure

$$\begin{array}{ll} & CH^3 \\ & | \\ (b) & CH - COOH \\ & | \\ (a) & CH^2 - COOH \end{array}$$

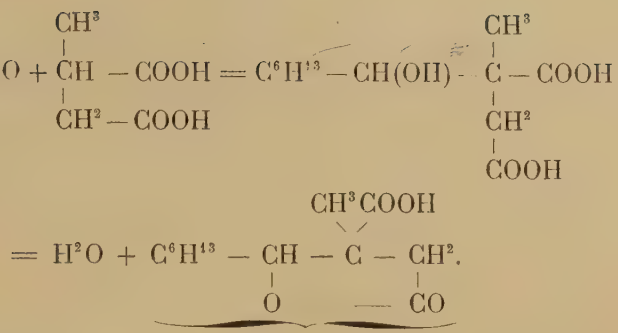
sind also nur zwei (die in der Formel mit (a) und (b) bezeichneten) Kohlenstoffatome vorhanden, welche zur Verbindung mit der CHO-Gruppe des Aldehyds dienen können. Je nachdem nun der Aldehydrest an das Atom (a) oder an (b) tritt, müssen in Folge der unsymmetrischen Constitution der Brenzweinsäure die gebildeten Säuren verschieden sein, wie die folgenden Formeln veranschaulichen:

$$\text{I. } C^6H^{13}CHO + \begin{array}{l} CH^2 - COOH \\ | \\ CH - CH^3 \\ | \\ COOH \end{array} = C^6H^{13}CH(OH) - \begin{array}{l} CH - COOH \\ | \\ CH - CH^3 \\ | \\ COOH \end{array}$$

$$= H^2O + C^6H^{13} - \begin{array}{l} CH \\ | \\ O \end{array} - \begin{array}{l} CH \\ | \\ CO \end{array} - \begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

[1]) Loc. cit.
[2]) Fittig, Annalen, 195, p. 172.
[3]) Conrad und Bischoff, Ann., 204.
[4]) Baeyer und Jackson, Ber. XIII, p. 115.
[5]) Fittig und Jayne, Ann., 216, p. 97.
[6]) Fittig und Ott, Ann., 227, p. 75.

und

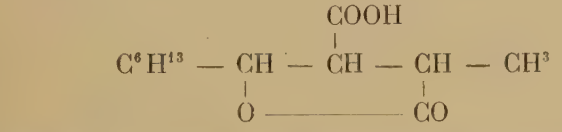


II. $C^6H^{13}CHO + CH(CH^3)(CH^2-COOH) = C^6H^{13}-CH(OH)-C(CH^3)(CH^2-COOH)(COOH)$

$= H^2O + C^6H^{13}-CH(-O-CO-)-C(CH^3)(COOH)-CH^2.$

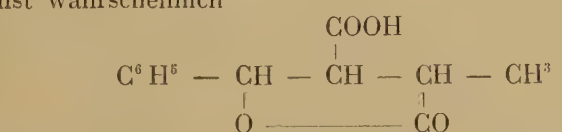
Es entstehen, wie es immer bei der Condensation von Aldehyden mit Bernsteinsäure oder Brenzweinsäure beobachtet wurde, intermediäre zweibasische Oxysäuren, die aber nicht beständig sind, sondern gleich allen Oxysäuren, deren Hydroxyl in γ-Stellung zu einer Carboxylgruppe sich befindet, unter Wasserabspaltung in einbasische Lactonsäuren übergehen.

Die nach Gleichung I erhaltene Säure



$C^6H^{13}-CH(-O-CO-)-CH(COOH)-CH(CH^3)$

ist analog constituirt der Phenylhomoparaconsäure, deren Formel den Arbeiten von Penfield und Liebmann zufolge höchst wahrscheinlich



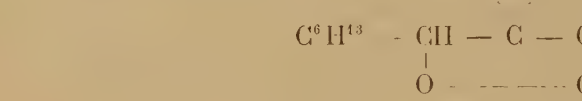
$C^6H^5-CH(-O-CO-)-CH(COOH)-CH(CH^3)$

ist, sowie der Feist'schen α-Isobutylhomoparaconsäure. Diese beiden Säuren entstehen als Hauptproducte bei der Condensation von Benzaldehyd bezw. Valeraldehyd mit Brenzweinsäure, sie sind die resp. höher schmelzenden Verbindungen und sind beide leichter löslich in Wasser als ihre Isomeren.

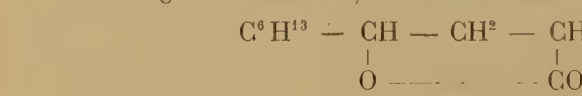
Die gleichen Verhältnisse haben wir bei der α-Hexylhomoparaconsäure. Auch sie entsteht als Hauptproduct bei

der Reaction, schmilzt bedeutend höher als die isomere β-Säure und ist in Wasser leichter löslich als die letztere. Diese Aehnlichkeit in den Eigenschaften der drei Säuren ist jedenfalls durch eine analoge Constitution derselben bedingt, und man kann hiernach für die α-Hexylhomoparaconsäure wohl die Formel

in Anspruch nehmen. Für die β-Säure bleibt dann die Constitutionsformel



Was die Constitution der Destillationsproducte der α-Säure angeht, so kann die Abspaltung der Kohlensäure bei der Destillation in zwei verschiedenen Weisen stattfinden. Einmal kann die Carboxylgruppe abgespalten werden unter Bildung eines Lactons, dem die Formel



zukommen muss, dann kann der Lactonring abgesprengt werden, wobei eine einbasische ungesättigte Säure, welche dem Lacton isomer ist, sich bildet. Hierzu ist es aber nöthig, dass ein Wasserstoffatom seinen Platz wechselt, und da dies bei verschiedenen Wasserstoffatomen möglich ist, so ist der Ort der doppelten Bindung nicht im Voraus zu bestimmen. Da aber diese ungesättigten Säuren bisher immer (durch Kochen mit Schwefelsäure) in die isomeren Lactone übergeführt werden konnten, so muss sich die doppelte Bindung in β-γ- oder γ-δ-Stellung zur Carboxylgruppe befinden. Die aus α-Hexylhomoparaconsäure entstehende (einbasische ungesättigte) Säure kann demnach nach einer der beiden Formeln

$$\text{I.}\quad C^6H^{13} - \underset{(\gamma)}{CH} = \underset{(\beta)}{CH} - CH < \begin{matrix} CH^3 \\ COOH \end{matrix}$$

oder

$$\text{II.}\quad C^5H^{11} - \underset{(\delta)}{CH} = \underset{(\gamma)}{CH} - CH^2 - CH < \begin{matrix} CH^3 \\ COOH \end{matrix}$$

zusammengesetzt sein. Das Decylen, welches durch weitere Kohlensäureabspaltung aus der α-Säure entsteht, ist dann als

$$1)\ CH^3 - (CH^2)^4 - CH^2 - CH = CH - CH^2 - CH^3$$

oder

$$2)\ CH^3 - (CH^2)^4 - CH = CH - CH^2 - CH^2 - CH^3$$

aufzufassen.

Eine Entscheidung über diese beiden Möglichkeiten des Zerfalls kann noch nicht gegeben werden. Für beide hat man Repräsentanten, und zwar nach I. in der Bildung der Phenylisocrotonsäure[1]) aus Phenylparaconsäure, wo allerdings die Bildung von γ-δ ungesättigter Säure ausgeschlossen ist, sowie nach II. in der der Hydrosorbinsäure aus Aethylparaconsäure[2]).

Auf anderem Wege, der allerdings nicht im Rahmen dieser Arbeit liegt, wird man wohl zu einer Antwort auf die Frage nach der Constitution der isomeren Homoparaconsäuren gelangen können. Wie verschiedene im hiesigen Institute ausgeführte Arbeiten zeigen, werden die Paraconsäuren, durch Einwirkung von Natriumäthylat auf die Ester derselben, in die isomeren ungesättigten zweibasischen Säuren umgelagert. So liefert die Phenylparaconsäure nach Versuchen von Leoni[3]) die Phenylitaconsäure:

$$\underbrace{\begin{array}{c} \qquad\qquad\quad COOH \\ \qquad\qquad\quad | \\ C^6H^5 - CH - CH - CH^2 \\ \qquad\quad | \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\quad O \text{———} CO \end{array}}_{\text{Phenylparaconsäure}} \text{ geht über in } \underbrace{\begin{array}{c} \qquad\qquad\quad COOH \\ \qquad\qquad\quad | \\ C^6H^5 - CH = C - CH^2 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad COOH \end{array}}_{\text{Phenylitaconsäure.}}$$

---

[1]) Fittig und Jayne, Ann., 216, p. 97.

[2]) Delisle, Diss., Strassburg 1885.

[3]) Leoni, Diss., Strassburg 1888.

Diese Phenylitaconsäure geht, wie Herr Röders[1]) fand, durch geeignete Reduction in Benzylbernsteinsäure über:

$$C^6H^5-CH=\underset{\underset{CH^2-COOH}{|}}{C}-COOH \;+\; 2H = \underset{\underset{CH^2-COOH}{|}}{C^6H^5-CH^2-CH}-COOH$$

Benzylbernsteinsäure.

Wendet man diese Reaction auf eine Säure von der Constitution der α-Hexylhomoparaconsäure an, so müssten folgende Producte entstehen:

Aus

$$C^6H^{13}-\underset{\underset{O}{|}}{CH}-\underset{\underset{CO}{|}}{\overset{\overset{COOH}{|}}{CH}}-CH-CH^3$$

würde sich bilden

$$C^6H^{13}-CH=\underset{\underset{COOH}{|}}{\overset{\overset{CH-CH^3}{|}}{C}}-COOH$$

und hieraus durch Wasserstoffanlagerung

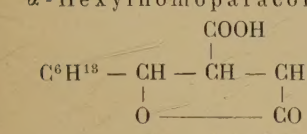
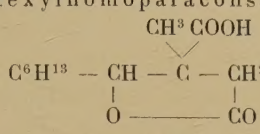
$$C^6H^{13}-CH^2-\underset{\underset{CH^3-CH-COOH}{|}}{CH}-COOH,$$

α-Heptyl-β-methylbernsteinsäure, eine Säure, welche durch Synthese auf anderem Wege zugänglich wäre.

[1]) Gef. Privatmittheilung.

Zusammenstellung

der beiden Hexylhomoparaconsäuren und ihrer Salze.

α-Hexylhomoparaconsäure	β-Hexylhomoparaconsäure
	
Smp. 101,5°.	Smp. 83°.
Blätter aus Wasser und Schwefelkohlenstoff; Nadeln aus Aether und Ligroïn.	Aus Schwefelkohlenstoff kleine glänzende Krystalle, aus Aether und Ligroïn würfelähnliche Krystalle.
Leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff.	L. l. in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol, warmem Schwefelkohlenstoff.
Weniger leicht in heissem Wasser.	Weniger leicht löslich in heissem Wasser (aber schwerer als α-), in kaltem Schwefelkohlenstoff.
Schwer löslich in Ligroïn, kaltem Wasser.	Schwer löslich in Ligroïn, in kaltem Wasser.

Lactonsaure Salze.

Ca: 5 H^2O, glänzende zu Büscheln vereinigte Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser.	2 H^2O, feine Nadeln, etwas schwerer in Wasser löslich als α-.
Ba: 3 H^2O, feine seidenglänzende Nadeln, l. l. in Wasser.	3 H^2O, kurz prismatisch ausgebildete glänzende Krystalle, leicht löslich in Wasser.
Ag: wasserfrei — aus Wasser glänzende Nädelchen.	Wasserfrei — aus Wasser Krystallkörner, aus verd. Alkohol feine Nadeln.

Oxysaure Salze.

Ca: 2 H^2O, weisses amorphes Pulver, unlöslich in Wasser.	Wasserfrei — weisses amorphes Pulver, in 1400 Th. Wasser löslich.
Ba: 2 H^2O, weisses amorphes Pulver, sehr schwer in Wasser löslich.	Wasserfrei — weisses amorphes Pulver.
	1 H^2O, feine Nadeln, schwer löslich.
Ag: wasserfrei — unbeständiger weisser, kaum löslicher Niederschlag.	Wasserfrei — weisser Niederschlag, ziemlich beständig, kaum löslich.

Lebenslauf.

Verfasser vorliegender Arbeit wurde am 17. October 1864 zu Plauen i. V. als Sohn des Gymnasialoberlehrers Dr. L. Riechelmann geboren. Er besuchte von Herbst 1871, wo die Versetzung seines Vaters als Director des Realprogymnasiums nach Thann im Elsass erfolgte, genannte Schule bis Obersecunda, um dann im Jahre 1880 in die Prima realis des Lyceums zu Strassburg einzutreten, welches er im Herbste 1882 mit dem Zeugniss der Reife verliess. Zum Studium der Naturwissenschaften und speciell der Chemie bezog er im gleichen Jahre die Universität Strassburg, wo er die Vorlesungen der Herren Professoren de Bary, Bücking, Fittig, Kohlrausch, Kundt, Rose, Stenger, Wolff besuchte.

Es sei ihm vergönnt, diesen seinen hochverehrten Lehrern hier seinen herzlichen Dank auszusprechen.